

2/9/1

DI^LOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004251437

WPI Acc No: 1985-078315/ 198513

XRAM Acc No: C85-034198

**Sulphur modif ifie polychloroprene polymer prepn. - by emulsion polymerisation of butadiene monomers in the presence of sulphur**

Patent Assignee: TOYO SODA MFG CO LTD (TOYJ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 60031510 | A    | 19850218 | JP 83136824 | A    | 19830728 | 198513 B |
| JP 91005410 | B    | 19910125 | JP 83136824 | A    | 19830728 | 199108   |

Priority Applications (No Type Date): JP 83136824 A 19830728

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|--------|----------|--------------|
| JP 60031510 | A    | 5      |          |              |

Abstract (Basic): JP 60031510 A

Prepn. is by emulsion polymerisation of a monomer comprising 97-85 wt.% of 2-chlorobutadiene-1,3 and 3-15 wt.% of 2,3-dichlorobutadiene-1,3 at a polymerisation temp. below 30 deg.C in the presence of 0.1-1.0 wt.% of sulphur. An alkali salt of a crude rosin acid (2.5-8.0 wt.%) is used as an emulsifying agent.

The amt. of sulphur is proportion to the whole monomer (100 pts.wt.) is pref. 0.4-0.7 wt.%. Another modifying agent such as dialkylxanthogendisulphide, n-dodecylmercaptan, t-dodecylmercaptan, iodoform may be used with sulphur when a sulphur modified chloroprene polymer with low Mooney viscosity is necessary. The polymerisation temp. is pref. 5-20 deg.C. A catalyst is e.g. K persulphate, ammonium persulphate, hydrogen peroxide, t-butylhydroperoxide. The polymerisation is effected to 50-95 pref. 70-90% of conversion rate. A polymerisation inhibitor is e.g. thiadiphenylamine, 4-tert.-butylcatechol, 2,2'-methylenebis-4-methyl- 6-tert.-butylphenol, water sol. salt of dialkylthiocarbamic acid and the amt. used is 0.01-20 wt.%.

ADVANTAGE - Process gives sulphur modified chloroprene polymer, with the enhanced wear resistance.

0/0

Title Terms: SULPHUR; POLYCHLOROPRENE; POLYMER; PREPARATION; EMULSION; POLYMERISE; BUTADIENE; MONOMER; PRESENCE; SULPHUR

Derwent Class: A12; E19; E36

International Patent Class (Additional): C08F-002/24; C08F-236/18

File Segment: CPI

## ⑫公開特許公報 (A) 昭60-31510

⑬Int.Cl.  
C 08 F 236/18  
2/24識別記号  
6681-4J  
7102-4J

⑭公開 昭和60年(1985)2月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 硫黄変性クロロブレン重合体の製法

⑯特願 昭58-136824

⑰出願 昭58(1983)7月28日

⑱発明者 三道 克己 新南陽市大字富田3056番地の1

⑲発明者 幾瀬 則義 新南陽市大字富田2175番地の1

⑳発明者 弘中 常雄 防府市大字新田1355番地

㉑出願人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

硫黄変性クロロブレン重合体の製法

## 2. 特許請求の範囲

97～85重量%の2-クロロブタジエン-1,3と3～15重量%の2,3-ジクロロブタジエン-1,3の単量体と該全単量体100重量部に対して、0.1～1.0重量%の硫黄の存在下、乳化剤として2.5～8.0重量%の粗ロジン酸のアルカリ塩を用い、かつ重合温度30℃以下で乳化重合することを特徴とする硫黄変性クロロブレン重合体の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は2-クロロブタジエン-1,3(以後クロロブレンと称す)重合体の製造法に関する。さらに詳しくは極めて耐摩耗性の優れた硫黄変性クロロブレン重合体の製造法に関する。

硫黄変性クロロブレン重合体は硫黄とクロロブレンとを共重合したもので、クロロブレン重合体の有する耐油性、耐候性、耐オゾン性等の

物性面でバランスのとれた特性に加えて、高屈曲疲労性、高弾性、高引張性等の優れた特性を有するため各種工業用品に用いられている。しかし、耐摩耗性の点において今だ不十分であり、この耐摩耗性の向上が望まれている。耐摩耗性が改良されれば摩擦が大きく、高負荷のかかる過酷な条件での使用、たとえばコンベアベルト、ゴムロール等の用途に利用することが可能となり、その開発が近年、特に要望されている。

これまでに、硫黄変性クロロブレン重合体の耐摩耗性を向上する方法としては、加工時にストラクチャーの高い補強性カーボンブラックを該クロロブレン重合体に配合する方法が、一般に行なわれている。しかしながら、硫黄変性クロロブレン重合体は加工時に過度の熱を受けると架橋が進行し、後工程での成形が困難となる、いわゆるスコーチな欠点を本質的に有しているため、混練時に発熱の大きい補強性の高い、カーボンブラックを大型混練機で配合する場合多

大の注意と労力を必要とする。また補強性の高いカーボンブラックは分散が困難で多量に配合すると分散不良を起こしやすく、製品不良の原因ともなる。したがって硫黄変性クロロブレン重合体自身の耐摩耗性が向上すればこれら加工上のトラブルが軽減され、耐摩耗性の高度に要求される分野にも使用可能となる。本発明者らはこれらの欠点の改良および要望に答えるべく硫黄変性クロロブレン重合体の耐摩耗性を向上する方法について鋭意研究した結果、クロロブレンを特定量の硫黄及び2, 3-ジクロロブタジエナー1, 3単量体の存在下に、特定量の粗ロジン酸の水溶性塩を乳化剤として、30℃以下で乳化重合を行なうことにより極めて優れた耐摩耗性を有する硫黄変性クロロブレン重合体が得られることを見い出し本発明に到達した。

即ち、本発明は9.7～8.5重量%のクロロブレンと3～1.5重量%の2, 3-ジクロロブタジエナー1, 3単量体と該単量体100重量部に対して、0.1～1.0重量%の硫黄の存在下、乳

化剤として2.5～8.0重量%の粗ロジン酸のアルカリ塩を用い、かつ重合温度30℃以下で乳化重合することを特徴とする硫黄変性クロロブレン重合体の製法を提供するものである。

本発明で特定する条件下で得られるクロロブレン重合体は、従来のいかなる硫黄変性クロロブレン重合体にはまったく見られない、極めて優れた耐摩耗性を有するクロロブレン重合体であり、本発明により初めて達成されたものである。そして、本発明において重要なことは本発明で特定する条件を一つでも欠くと目的とするクロロブレン重合体が得られないことである。以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の硫黄変性クロロブレン重合体の製造において用いられる2, 3-ジクロロブタジエナー1, 3はクロロブレンと2, 3-ジクロロブタジエナー1, 3の全単量体に対して3～15重量%の範囲で用いることが重要である。2, 3-ジクロロブタジエナー1, 3が3重量%未満では耐摩耗性が悪く、15重量%を越えると

加工可能な粘度までペブチゼーションが不可能となるためである。

本発明において、さらに重要な点は硫黄の添加量である。硫黄の量は全単量体100重量部に対し、0.1～1.0重量%好ましくは0.4～0.7重量%で、0.1重量%未満では硫黄変性クロロブレン重合体の特徴を有せず、1.0重量%を越えると加工時に配合物のムーニー粘度の低下が大きすぎて作業性の低下を招くためと、本願の目的である耐摩耗性が低下するためである。また低いムーニー粘度を有する硫黄変性クロロブレン重合体が必要な時は他の変性剤、たとえばジアルキルキサントゲンジスルフィド、カーボンテルカルカブタン、カーボンテルカルカブタン、ヨードホルム等を併用してもよい。ジアルキルキサントゲンジスルフィドとしてはアルキル基の長さが夫々炭素数1～8個のもので、適当なアルキル基の例はエチル、イソプロピル基などがある。

所定量の硫黄を溶解した単量体は乳化剤を含

有する水性乳化液と混合後拌され重合に供される。この場合の乳化重合はこれまで公知の方法で行なうことができる。乳化剤としては不均化反応を行なっていない粗ロジン酸の水溶性塩を2.5～8.0重量%、好ましくは3～6重量%の範囲で用いることが本発明の必須条件である。その理由は粗ロジン酸の水溶性塩が2.5重量%未満では耐摩耗性の改良効果が乏しく、また8.0重量%を超えて使用するとロール粘着が強くなりすぎ、加工工程で、例えばバンパリーのような大型混練機で配合する際混練終了時に配合物がローターに粘着して排出しないというようなトラブルが生じるので、実質的に使用できないためである。しかし、粗ロジン酸の水溶性塩の量が本発明の範囲内であるなら、他の乳化剤、例えば不均化ロジン酸、脂肪酸、ダイマー酸長鎖アルキルスルホン酸、ナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物及びこれらのアルカリ金属塩等をいずれか一種以上を用いてもさしつかえない。粗ロジン酸としてはトル

油ロジン酸、ウッドロジン酸及びガムロジン酸が使用できる。そして本発明において特異的なことは、不均化して用いた場合本発明の目的を達成しない事実である。

重合温度は本発明のもう一つの必須条件であってその温度は30℃以下、好ましくは5~20℃の温度範囲が適当である。重合温度が低すぎると重合速度が遅くなりすぎるため、0℃が実用的な限界である。

触媒としては通常クロロブレンの重合に用いられるものでよく、例えば、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド等が用いられる。

重合は転化率50~95%、好ましくは70~90%程度まで行なわれ、ついで禁止剤を少量添加して停止させる。重合禁止剤としては、例えばチオジフェニルアミン、4-第三ブチルカテコール、2, 2'-メチレンビス-4-メチル-6-第三ブチルフェノール、ジアルキルチオカルバミン酸の水溶性塩などで重合体に対し

て、0.01~2.0重量%の範囲で添加される。

このようにして得られた重合体をそのまま用いてもよく、又ペブチゼーションによりムーニー粘度を調節してもよい。

ペブチゼーションは、テトラアルキルチウラムジスルフィドが1.5~3.0重量%の範囲あるいは一般式R-SHのチオールまたはそのイオン化するスルフェニル形態のRS<sup>-</sup>Me<sup>+</sup>(Meはアルカリカチオンまたはアンモニウムであり、Rは連鎖または分枝鎖である2~6個の炭素原子を有するアルキル基、またはアルキルアリール基、アリールカルボニル基、アルキルカルボキシル基、アルキルナフチルまたはナフチル基、アリールチアゾールまたはチアゾール基またはそのナトリウム塩、アリールイミダゾールまたはイミダゾール基またはアルキルキサンテート基またはジアルキルチオカルバモイル基であり、重合体に対し、0.1~3.0重量%の範囲で、2.0~6.0℃の温度において所定

の粘度に達するまで行なわれる。ペブチゼーションに用いられるテトラアルキルチウラムジスルフィドとしては例えば、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドである。また、貯蔵時のムーニー粘度変化を防止するため少量の安定剤をポリマーに含有させることもできる。そのような安定剤の例としては、フェニル-*o*-ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、2, 6-ジ-*t*-ブチル、4-フェニルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)などがある。

重合体の単離はラテックスのpHを5.5~7.5に調整し、常法の凍結凝固-水洗-熱風乾燥などの方法をとることができる。

以下実施例にて本発明を更に説明するが、これら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1~5および比較例1

内容積10ℓのステンレス製反応器に表-1お

よび表-2に示す重合処方でクロロブレンおよび他の薬剤を仕込み、過硫酸カリウムを触媒として窒素気流中で重合を行なった。所定の転化率に達した時、ジメチルアンモニウムジメチルジチオカルバメートを水に溶かして停止し、ついでテトラエチルチウラムジスルフィド2.0部の乳化液を加え、40℃に昇温した後5時間解膠した。解膠の終わったラテックスを水蒸気蒸留して未反応モノマーを除去し、常法の凍結-凝固法に従って乾燥ポリマーを単離した。

得られたポリマーを表-3に示す配合処方で配合し、150℃で30分間プレス加硫して加硫物を得た。摩耗試験はテーパー摩耗試験機を用い、摩耗損量を測定した。結果を表-4に示した。

実施例1~5で得られたクロロブレンゴムは2, 3-ジクロロブタジエン-1, 3をコモノマーとせず、重合温度の高い比較例1のゴムに比べて常態物性において遜色ないばかりでなく、著しく摩耗損量が少なく、本発明法により得られたゴムの耐摩耗性が優れていることは明らかである。

## 比較例2

表-2に示すように、ロジン酸石ケンとして不均化ガムロジン酸カリウムを用いる以外実施例1～5と同様に行なった。結果を表-4に示した。比較例2で得られたクロロブレンゴムの磨耗損量は実施例1～5より多く、重合温度が低くても不均化ロジン酸を乳化剤として用いたのでは優れた耐摩耗性は得られないことがわかる。このことより本発明において不均化していない粗ロジン酸を使用することが必須条件であることがわかる。

## 比較例3

表-2に示すように変性剤の硫黄を本発明範囲以上に増量する以外実施例1と同様に行なった。結果を表-4に示した。硫黄を本発明範囲以上に増量すると耐摩耗性は悪く、特定の範囲でのみ効果を有することは明らかである。

## 実施例6～7

表-2に示すように粗ロジン酸としてウッド粗ロジン酸及びガム粗ロジン酸を用いる以外は実施

例1～5と同様に行なった。

実施例1～5のトール粗ロジン酸を用いたクロロブレンゴムに比べて実施例6～7のウッド及びガム粗ロジン酸を用いたゴムは耐摩耗性においても遜色なく、本発明の効果は粗ロジン酸の種類によらないことがわかる。

## 表-1 重合処方 (重量部)

| クロロブレン        |                   | 表-2 参照 |
|---------------|-------------------|--------|
| モノマー          | 2,3-ジクロロブタジエン-1,3 |        |
| 変性剤イオウ        | 0.6               | 0.6    |
| ロジン酸石ケン       | 5.0               | 5.0    |
| ウッド粗ロジン酸カリウム  | 5.0               | 3.5    |
| ガム粗ロジン酸カリウム   |                   | 5.0    |
| 不均化ガムロジン酸カリウム |                   | 5.0    |
| 重合温度 (°C)     | 20                | 10     |
| 重合率 (%)       | 85                | 87     |
|               | 90                | 86     |
|               | 84                | 83     |
|               | 85                | 85     |
|               | 89                | 88     |
|               | 90                | 90     |

## 表-3 配合処方 (重量部)

|                |     |
|----------------|-----|
| ゴム             | 100 |
| マグネシア          | 4   |
| S R F カーボンブラック | 52  |
| 軽質炭酸カルシウム      | 8   |
| ステアリン酸         | 0.5 |
| 老化防止剤          | 1.5 |
| ナフテン系油         | 1.2 |
| ZnO            | 5   |

表-2 (重量部)

|         | 実施例 |     |     |     |     |    |     | 比 繩 例 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-------|
|         | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6  | 7   |       |
| モノマー    | 90  | 90  | 95  | 85  | 92  | 92 | 100 | 90    |
| 変性剤イオウ  | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 8  | 8   | 10    |
| ロジン酸石ケン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 3.5 |    | 5.0 | 5.0   |

表-4

|                                          |                                                                              | 実施例                     |                         |                         |                         |                         |                         |                         | 比較例                     |                         |                         |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                          |                                                                              | 1                       | 2                       | 3                       | 4                       | 5                       | 6                       | 7                       | 1                       | 2                       | 3                       |
| ML <sub>1+4</sub>                        | (100°C)                                                                      | 45                      | 52                      | 55                      | 49                      | 61                      | 43                      | 48                      | 41                      | 51                      | 39                      |
| ムニースコーチ <sup>a)</sup><br>(125°C)         | t <sub>5</sub> (分)<br>Vm                                                     | 15.4<br>19              | 15.2<br>20              | 15.1<br>21              | 13.5<br>20              | 13.9<br>22              | 15.0<br>19              | 14.3<br>20              | 16.1<br>19              | 17.3<br>21              | 29.3<br>8               |
| 引張特性 <sup>b)</sup><br>(150°C×30'<br>加硫)  | 300% 強応力 (kg/cm <sup>2</sup> )<br>伸び (%)<br>引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )<br>硬度 | 160<br>430<br>190<br>74 | 158<br>420<br>195<br>75 | 162<br>430<br>193<br>74 | 168<br>410<br>188<br>74 | 165<br>400<br>191<br>73 | 155<br>420<br>193<br>73 | 157<br>420<br>189<br>74 | 153<br>420<br>191<br>74 | 142<br>440<br>186<br>73 | 122<br>630<br>153<br>68 |
| 引裂強さ (A型) <sup>c)</sup><br>(150°C×30'加硫) | (kg/cm <sup>2</sup> )                                                        | 56                      | 57                      | 57                      | 56                      | 57                      | 57                      | 56                      | 55                      | 56                      | 59                      |
| 摩耗損量 <sup>d)</sup>                       | (mg)                                                                         | 480                     | 460                     | 430                     | 470                     | 510                     | 470                     | 460                     | 620                     | 610                     | 600                     |

a) JIS 6300-5 ムニースコーチ試験

b) JIS 6301-3 引張試験

c) JIS 6301-9 引裂試験

d) テーパー摩耗試験 (H-18/1kg 荷重, 回転速度 72rpm, 23°C 空気気で  
2000回転後の摩耗損量)